





ELECTROLESS PALLADIUM PLATING LIQUID

Patent number: JP5039580
Publication date: 1993-02-19
Inventor: OTSUKA KUNIAKI; TORIKAI EIICHI; KAWAGISHI SHIGEMITSU; OKUNO KAZUYOSHI
Applicant: OKUNO CHEM IND CO
Classification:
- **international:** C23C18/44; C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/44
- **european:** C23C18/44
Application number: JP19910194451 19910802
Priority number(s): JP19910194451 19910802

Also published as:

 EP0526334 (A2)
 US5292361 (A1)
 EP0526334 (A3)
 EP0526334 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP5039580

PURPOSE: To provide an electroless palladium plating liquid which can be used in an industrial scale.

CONSTITUTION: The plating bath is hydrophosphorus acid type containing (1) 0.001-0.1 mol/l palladium compd., (2) at least one kind of hydrophosphite compd. by 0.01-1 mol/l, and (3) at least one of ammonia and satd. alkylamine compd. by 0.01-5 mol/l. To this plating bath, a polyethylene imine polymer having 300-100000 mol.wt. and unsatd. alkyl amine are added by 0.01-20 mg/l and 0.01-10 g/l, respectively. Thereby, this plating liquid can be used for a long time only by replenishing the consumed components of the plating liquid such as palladium, reducing agent, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39580

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl.⁵

C23C 18/44

識別記号

庁内整理番号

8414-4K

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全9頁)

(21)出願番号 特願平3-194451

(22)出願日 平成3年(1991)8月2日

(71)出願人 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(72)発明者 大塚 邦顕

大阪府大阪市城東区中央2丁目5-24-909

(72)発明者 鳥養 栄一

大阪府八尾市東久宝寺3-9-20

(72)発明者 川岸 重光

大阪府吹田市豊津町15-17-505

(72)発明者 奥野 和義

兵庫県芦屋市東芦屋町17-23-202

(74)代理人 弁理士 掛樋 悠路 (外4名)

(54)【発明の名称】 無電解パラジウムめっき液

(57)【要約】

【目的】工業的規模で使用できる無電解パラジウムめっき液を提供する。

【構成】(1)パラジウム化合物 0.001~0.1 モル/l、
 (2)次亜リン酸化合物0.01~1 モル/l、及び(3)アンモニア及び飽和アルキルアミン化合物の少なくとも1種 0.01~5 モル/lを含有する次亜リン酸型のめっき浴において、該めっき浴に分子量 300~100000の高分子ポリエチレンイミン0.01~20mg/l及び不飽和アルキルアミン0.01~10g/lが添加されていることを特徴とする無電解パラジウムめっき液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)パラジウム化合物 0.001~0.1 モル／
l、 (2)次亜リン酸化合物0.01~1 モル／l、及び (3)
アンモニア及び飽和アルキルアミン化合物の少なくとも
1種0.01~5 モル／lを含有する次亜リン酸型のめっき
浴において、該めっき浴に分子量 300~100000の高分子
ポリエチレンイミン0.01~20mg／l及び不飽和アルキル
アミン0.01~10g／lが添加されていることを特徴とす
る無電解パラジウムめっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無電解パラジウムめ
っき液に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】貴金属あるいは貴金属合金
は、電気特性が安定しており、しかも耐腐食性、耐磨耗
性等に優れていることから電子部品の接点材料等に従来
より幅広く利用されている。これら貴金属は工業的には
電気めっき、特に電気金めっきに最も多く利用されてき
たが、金めっきではコスト高になることが避けられな
い。また、プリント基板製造分野においては高密度表面
実装技術が主流になっており、この技術による表面実装
基板は一般に銅回路に金めっきを施して作製されている
が、ハンダ付けにおいてはめっきした金が銅に拡散して
しまうため、金めっきに先立って無電解ニッケルめっき
による前処理を行わなければならない。それ故に製造工
程が複雑になり、生産性の低下が引き起こされてしま
う。従って、以上のような見地から現在では電気金め
っきの代替として電気パラジウムめっきの利用が増加して
いる。

【0003】しかしながら、代替材料としてパラジウム
を用いても上記のような電気めっきの技術では被膜厚を
均一に維持することができない等の理由により、近年の
電子部品の微細化、複雑化等の高度な技術に対応するこ
とが困難になってきている。これに対し、無電解めっき
技術によれば微細で複雑な形状の電子部品であっても均
一な析出被膜を形成することができる。このため貴金属
を用いる無電解めっき、特に金や白金に比べコスト的に
も有利な無電解パラジウムめっきに関する技術が数多く
提案されている。

【0004】現在、無電解パラジウムめっきにおいて汎
用されているめっき液としては、2価のパラジウム塩、
アンモニア、エチレンジアミン四酢酸塩及びヒドラジン
からなる液、2価のパラジウム塩、エチレンジアミン、
エチレンジアミン四酢酸塩及び次亜リン酸ソーダからな
る液（特公昭46-26764号）等が知られている
が、これらのめっき液は浴安定性が悪く、短時間で分解
してしまうという問題がある。従って、上記浴安定性を
改善することを目的として2価の硫黄を含有する有機化
合物を添加する方法（特公昭53-37045号、特開

昭62-124280号等）が提案されている。

【0005】しかしながら、上記有機化合物を添加する
方法では、得られるめっき被膜中に比較的大きな内部応
力が発生し、クラック等が生じ易くなるため、厚膜のめ
っきを行なうことが困難乃至不可能となっている。それ
故に現在では電子工業等の分野において工業的規模で使
用できる無電解パラジウムめっきに最適なめっき液の開
発が切望されている。

【0006】

- 10 【問題点を解決するための手段】本発明は、工業的規模
で使用できる無電解パラジウムめっき液を提供すること
を目的とする。

【0007】本発明者らは、上記のような問題に鑑み鋭
意研究を重ねた結果、分子量300~100000の高
分子ポリエチレンイミンと不飽和アルキルアミンを併用
した無電解パラジウムめっき液は、その浴安定性に優
れ、しかも得られるパラジウムめっき層中に発生する内
部応力を低減乃至防止しつつ、均一で緻密な被膜が形成
できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 20 【0008】即ち、本発明は、 (1)パラジウム化合物
0.001~0.1 モル／l、 (2)次亜リン酸化合物0.01~1
モル／l、及び (3)アンモニア及び飽和アルキルアミン
化合物の少なくとも1種0.01~5 モル／lを含有する次
亜リン酸型のめっき浴において、該めっき浴に分子量 3
00~100000の高分子ポリエチレンイミン0.01~20mg／l
及び不飽和アルキルアミン0.01~10g／lが添加されて
いることを特徴とする無電解パラジウムめっき液に係る
ものである。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。

- 30 【0010】本発明のめっき液で用いるパラジウム化
合物としては、公知のものが使用でき、酸化パラジウム、
塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩
化パラジウムナトリウム、塩化パラジウムカリウム、塩
化パラジウムアンモニウム、硫酸パラジウム、テトラア
ンミンパラジウムクロライド、ジニトロジアンミンバラ
ジウム等の各種パラジウム化合物を挙げることができ
る。このパラジウム化合物の濃度は 0.001~0.1 モル／
l、好ましくは0.003~0.05モル／lとする。上記濃度
が 0.001モル／lを下回る場合には析出速度が低下し、
40 生産性の低下を引き起こし、0.1モル／lを上回る場合
にはめっき液の安定性を損なうので好ましくない。

【0011】本発明で用いる次亜リン酸化合物として
は、公知のものが使用でき、次亜リン酸、次亜リン酸ア
ンモニウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウ
ム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸カルシウム等の各
種次亜リン酸化合物を例示することができる。上記次亜
リン酸化合物は、本発明めっき液においてパラジウムイ
オンに対する還元剤として働き、その濃度は0.01~1 モ
ル／l、好ましくは0.05~0.5 モル／lとする。上記濃
度が0.01モル／lを下回る場合には析出速度が低下し、

1 モル/l を上回る場合にはめっき液が不安定となるので好ましくない。本発明で用いる飽和アルキルアミン化合物としては、汎用されているものを使用でき、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、メチルエチルアミン、イソプロピルアミン等のモノアミン類、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン等のジアミン類、ジメチレントリアミン、ジェチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン類が挙げられ、さらにはエチレンジアミン四酢酸、ジェチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ニトリロトリ酢酸等とこれらのアルカリ金属塩、グリシン、N-メチルグリシン等の各種アミン酸類も含まれる。上記飽和アルキルアミン化合物及びアンモニアの少なくとも1種を添加することにより、めっき液中のパラジウムと錯体を形成させ、めっき液中のパラジウムの安定化を図る。その濃度は、0.01~5 モル/l、好ましくは0.05~3 モル/l とする。上記濃度が0.01モル/l を下回る場合にはめっき液が不安定となり、5 モル/l を超える場合にはめっき液は安定するが析出速度が低下するだけでなく、コスト面においても好ましくない。上記飽和アルキルアミン化合物及びアンモニアは、上記濃度範囲内であれば2種類以上併用して添加してもよい。

【0012】本発明で用いる高分子ポリエチレンイミンは、その分子量が300~100000(重合度8~2350)、好ましくは600~70000(重合度14~1600)とする。上記分子量が300未満の場合にはめっき液の安定化に対する効果が不十分であり、100000を上回る場合にはめっき液が安定になり過ぎる結果、析出速度が低下するので好ましくない。また、上記高分子ポリエチレンイミンは、完全な線状高分子重合体でも分子内窒素で枝分かれした1~3級アミノ窒素を含む構造を有するものであってもよく、これらを単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。その濃度は0.01~20mg/l で使用する。上記濃度が0.01mg/l を下回る場合にはめっき液の安定化に対する効果が不十分となり、20mg/l を上回る場合には析出速度が低下するので好ましくない。

【0013】本発明で用いる不飽和アルキルアミンは、公知の化合物を使用でき、モノエチルアミン、ジェチルアミン、モノビニルアミン、ジビニルアミン、モノアリルアミン、ジアリルアミン、プロベニルアミン、イソプロベニルアミン、アニリン等のモノアミン類、N-モノエチルエチレンジアミン、N-モノビニルエチレンジアミン、N-モノアリルエチレンジアミン、N,N'-ジアリルエチレンジアミン、N-イソプロベニルエチレンジアミン、N-フェニルエチレンジアミン等のジアミン類、N-アリルジェチレントリアミン、N,N'-ジアリルジェチレントリアミン、N-ビニルトリエチ

レントラミン等のポリアミン類の各種不飽和アルキルアミンを例示できる。これらの不飽和アルキルアミンは単独又は2種類以上を併用してもよい。その濃度は0.01~10g/l、好ましくは0.1~5g/l で用いる。上記濃度が0.01g/l を下回る場合にはめっき液の安定化に対する効果が不十分となり、10g/l を上回る場合にはめっき液の安定化には寄与するが、不経済となるので好ましくない。

【0014】以上の各成分からなる本発明の無電解パラジウムめっき液は、通常25~80℃程度の広い温度範囲で使用することができるが、35~70℃程度とするのが望ましい。上記温度が25℃未満になると析出速度が小さくなり実用上好ましくない。また、80℃を超えると析出速度は大きくなるが、一方ではめっき液が不安定となるので好ましくない。

【0015】また、使用する際における上記めっき液のpHは、5~10、好ましくは5.5~9とする。上記pHが5未満ではめっき液中のパラジウムとアミンとの錯体の安定度が低下し、またpH10を超えると還元剤の還元力が強くなり、めっき液が不安定となるので好ましくない。尚、上記pH調整は、常法に従い、塩酸、硫酸等の酸性水溶液、或いは水酸化ナトリウム等のアルカリ性水溶液で行えばよい。

【0016】本発明の無電解パラジウムめっき液の使用に際し、上記の条件下Fe、Ni、Au、Ag、Pt、Ru、Rh、Pd等の金属、或いはこれらの合金に対しては、これらを上記めっき液に浸漬するだけでめっき被膜が自己触媒的に析出する。また、樹脂、セラミックス、ガラス等の触媒性のない素材に対して用いる場合には、センシタイジング-アクチベータリング法やキャタライジング-アクセレーティング法等の触媒化処理することにより、めっき被膜が自己触媒的に析出する。

【0017】

【発明の効果】本発明の無電解パラジウムめっき液は次のような優れた性質を有する。

【0018】(1)極めて優れた安定性を有するため、めっきを行なうことにより減少したパラジウム、還元剤等のめっき液成分を補充するだけで長期間にわたって使用できる。

【0019】(2)自己触媒性のめっき液であるため、任意の膜厚のめっき被膜を形成することができる。

【0020】(3)本発明めっき液は広いpH領域で使用でき、特に中性付近での使用が可能であるため、アルカリ可溶性のレジストを塗布した基板やアルカリ性で劣化し易いポリエステル系の樹脂等にも適用でき、各種素材をめっき対象として適用することができる。

【0021】(4)得られるめっき被膜には内部応力が実質的に発生しないため、極めて良好な密着性を発現でき、10μm以上の厚付めっきを行なってもめっき被膜

10

20

30

40

50

にクラックが発生しない。また、上記めっき被膜は緻密な構造を有し、耐蝕性にも優れているため、電子部品の接点材料等に最適である。

【0022】(5) 得られるめっき被膜は金と同等に優れたハンダ付け性を有し、しかも金と異なり銅に拡散することもないので、表面実装基板等の製造においては直接銅回路にめっきすることが可能となり、結果として製造工程の簡略化を実現し、生産性及び経済性の向上を図ることができる。

【0023】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明瞭にする。

【0024】実施例1

第1表に示すような各組成をそれぞれの配合比で調製し、本発明の各めっき液(No1~No13)を建浴し、めっきを行ない、各評価試験を行なった。その結果を第1表に示す。

【0025】めっき対象素材として2cm×2cm×0.03cmの銅板を使用した。めっき処理は、銅板をアルカリ脱脂剤(商標名「OPC-250クリーナーM」奥野製薬工業(株)製)50g/l水溶液に60℃で5分間浸漬し、銅板の脱脂を行なった。次いで、水洗後、活性化剤(商標名「ICPアクセラ」奥野製薬工業(株)製)200ml/l水溶液に25℃で1分間浸漬して、銅板の活性化を行なった。続いて、水洗後、上記の各めっき液(No1~No13)1リットルに浸漬してめっきを行なった。めっき処理中の攪拌は、銅板を2m/分の速さで5cm幅

でロッキングすることにより行なった。

【0026】めっき浴安定性の評価試験は、80℃で100時間放置後のめっき浴の状態を観察することにより行なった。

【0027】ハンダ付け性は、常法のコスモグラフ法による評価試験を行なった。即ち、1cm×5cm×0.03cmの銅板試片に上記の無電解パラジウムめっき処理を厚さ1μm施し、ロジンフラックス(イソプロピルアルコール1リットルにロジン350gが溶解した溶液)に10秒間浸漬した後、溶剤チェッカー(レスカ(株)製)を用い、上記試片を230℃の熔融ハンダ(6/4ハンダ(Sn:Pb=6:4))に2mmの深さに浸漬し、10秒間放置し、浸漬開始からハンダと上記試片との接触角が90度になるまでの時間(ゼロクスタム)を測定することにより上記ハンダ付け性を調べた。

【0028】また、クラック発生の有無は、連続3時間めっきした後のめっき被膜を電子顕微鏡(4000倍)で観察することにより行なった。

20 【0029】尚、比較のため、不飽和アルキルアミン及び高分子ポリエチレンイミンを添加しない浴液並びに両者を併用しない浴液、さらに公知の硫黄系添加剤を加えた浴液(No14~No21)をそれぞれ建浴し、上記と同様の評価試験を行なった。その結果を第1表に併記する。

【0030】

【表1】

第 1 表

			本 発 明 品 (No)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
無電解 バ ラ ジ ウ ム め っ き 液	Pd 塩	PdCl ₂ (モル/ℓ)	0.1	0.005			0.01	0.02	0.03	
		Pd(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ (モル/ℓ)			0.008	0.015				0.02
	還元 剤	NaH ₂ PO ₂ (モル/ℓ)	0.1	0.2			0.1		0.05	0.03
		NH ₄ H ₂ PO ₂ (モル/ℓ)			0.3	0.5		0.1		
	飽和 ア ル キ ア ミ ン ア ン イ オン	エチレンジアミン (モル/ℓ)	0.1							0.1
		プロピレンジアミン (モル/ℓ)		0.5						
		ジエチレントリアミン (モル/ℓ)			0.3					
		ペンタエチレンヘキサミン (モル/ℓ)				0.8				
		エチレンジアミン四酢酸 (モル/ℓ)					0.03			0.02
		グリシン (モル/ℓ)						0.05		
		アンモニア (モル/ℓ)							3.0	
	ポリ エ チ レ ン	分子量 600 (mg/ℓ)	1.0					2.0		10.0
		分子量 3000 (mg/ℓ)		3.0						
		分子量 10000 (mg/ℓ)			5.0					
		分子量 70000 (mg/ℓ)				0.1	1.0		3.0	
	不飽 和 ア ミ ン	モノアリルアミン (g/ℓ)	1.0			5.0			0.5	0.3
		イソプロピルアミン (g/ℓ)		0.1			10.0			
		モノビニルアミン (g/ℓ)			0.3			5.0		
	温 度 (℃)		60	60	60	60	60	60	60	60
	p H		8.0	8.0	8.0	8.0	5.5	7.0	8.0	9.0
め っ き 皮 膜	析 出 速 度 (μm/時)		2.0	1.0	1.6	1.9	0.9	2.1	2.5	2.2
	め っ き 外 観		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	クラックの有無(3時間めっき後)		無	無	無	無	無	無	無	無
	ハンダ付け性(ゼロクロスタイム)(秒)		2.9	3.1	3.4	2.9	3.0	3.5	3.4	3.1
	浴安定性(80℃-100時間後)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【0031】

【表2】

第 1 表 (つづき)

			本 発 明 品 (No)				
			9	10	11	12	13
無電解バ ラジウム めっき液	Pd 塩	PdCl ₂ (モル/l)					
		Pd(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ (モル/l)	0.01	0.02	0.05	0.01	0.01
	還元剤	NaH ₂ PO ₂ (モル/l)	0.2	0.05			
		NH ₄ H ₂ PO ₂ (モル/l)			0.05	0.1	0.15
	飽和または アルキルア ミン	エチレンジアミン (モル/l)	0.1				0.1
		プロピレンジアミン (モル/l)		0.1			
		ジエチレントリアミン (モル/l)			0.1		
		ペンタエチレンヘキサミン (モル/l)				0.1	0.1
		エチレンジアミン四酢酸 (モル/l)				0.01	0.05
		グリシン (モル/l)		0.01	0.02		
		アンモニア (モル/l)	1.0				
	ポリエチレ ン	分子量 600 (mg/l)				0.5	
		分子量 3000 (mg/l)	3.0				0.5
		分子量 10000 (mg/l)		1.0			0.5
		分子量 70000 (mg/l)			2.0	0.5	
	不飽和 アミン	モノアリルアミン (g/l)			0.2		0.2
		イソプロペニルアミン (g/l)	1.0		0.2	0.2	
		モノビニルアミン (g/l)		2.0		0.2	0.2
	温 度 (℃)		70	50	40	60	60
	p H		8.0	8.0	8.0	5.5	6.0
めっき皮 膜	析 出 速 度 (μm/時)		1.9	2.0	2.5	1.9	2.1
	め っ き 外 観		良好	良好	良好	良好	良好
	クラックの有無 (3時間めっき後)		無	無	無	無	無
	ハンダ付け性 (ゼロクロスタイム) (秒)		3.5	3.4	3.4	3.2	3.1
	浴安定性 (80℃-100時間後)		良好	良好	良好	良好	良好

【0032】

【表3】

			比 較 例 (No)							
			14	15	16	17	18	19	20	21
無電解 パラジウムめっき液	Pd 塩	PdCl_2 (モル/l)	0.01	0.01	0.01	0.01		0.02	0.01	0.01
		$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ (モル/l)					0.01			
	還元剤	NaH_2PO_2 (モル/l)	0.1	0.1	0.1		0.05	0.2	0.1	0.1
		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ (モル/l)				0.1				
	飽和またはキアルミン酸	エチレンジアミン (モル/l)	0.1	0.1	0.1	0.1		0.2	0.1	0.1
		プロピレンジアミン (モル/l)					0.5			
		ジエチレントリアミン (モル/l)								
		ペンタエチレンヘキサミン (モル/l)								
		エチレンジアミン四酢酸 (モル/l)			0.01			0.1		
		グリシン (モル/l)				0.05				
		アンモニア (モル/l)					3.0			
	ポリエチレニン	分子量 600 (mg/l)					2.0		1.0	1.0
		分子量 3000 (mg/l)								
		分子量 10000 (mg/l)								
		分子量 70000 (mg/l)								
	不飽和アミン	モノアリルアミン (g/l)						1.0	1.0	1.0
		イソプロペニルアミン (g/l)								
		モノビニルアミン (g/l)								
	2-メルカプトベンズイミダゾール (mg/l)			10.0						
	チオジグリコール酸 (mg/l)				300					
	温度 (°C)		60	60	60	60	60	60	60	60
	pH		8.0	8.0	8.0	6.0	11.0	8.0	11.0	4.0
めっき被膜	析出速度 ($\mu\text{m}/\text{時}$)		2.1	1.8	3.0	2.1	1.8	3.0	2.5	2.1
	めっき外観		良好	むら	むら	良好	むら	良好	むら	良好
	クラックの有無 (3時間めっき後)		無	有	有	無	有	無	有	無
	ハンダ付け性 (ゼロクロスタイム) (秒)		3.3	5.1	4.8	3.3	5.8	3.3	5.7	3.8
	浴安定性 (80°C-100時間後)		分解	良好	良好	分解	分解	分解	分解	分解

【0033】この結果、本発明の要件を満たす無電解パラジウムめっき液によるめっき被膜は、光沢があり、折り曲げテストをしても密着性は良好であった。また、連続3時間のめっき後もそのめっき被膜は光沢を有し、電子顕微鏡による観察でもクラックの発生は認められなかった。また、めっき浴安定性においてもその状態に変化はなく安定した状態を保持していた。これに対して、No 14~No21のうち硫黄系添加剤を加えた浴液以外のものは、いずれも浴安定性が不十分で、80°Cで100時間の放置後には全てが分解した。一方、硫黄系添加剤を加えた浴液では浴安定性は良好であったが、3時間めっき

後には被膜にクラックが観察された。

【0034】以上より、本発明のめっき液では、浴安定性に優れ、クラックのない良好なめっき被膜を形成できることがわかる。

【0035】実施例2

実施例1で使用した無電解パラジウムめっき液(第1表中の No1)を用い、厚膜の無電解パラジウムめっきを実施した。テストピースは2 cm×2 cm×0.03 cmの銅板を使用し、めっき処理工程及び処理条件は、めっき浴を50°Cと60°Cに分けた以外は実施例1と同様に行なった。その結果を第1図に示す。

【0036】尚、比較のため、従来の無電解パラジウムめっき液（第1表中のNo14及びNo15）について上記と同様に実施した。その結果を第1図に併記する。

【0037】この結果、本発明の無電解めっき液の析出速度はその温度が高いほど大きく、50℃では1.3μm/時間、60℃では2.0μm/時間であった。めっき被膜は光沢があり、折り曲げテストを行なったが密着性は良好であった。また、めっき膜厚は時間の経過とともに増大し、7時間のめっき後も光沢を有し、電子顕微鏡による観察でもクラックの発生は認められなかった。

【0038】これに対して、比較のNo14及びNo15のうちNo14のめっき浴は、浴安定性が悪く、3.5時間で分解し、約6μm以上の厚膜を得ることができなかった。また、No15のめっき浴の浴安定性は比較的良好であったが、3時間以上めっきすると被膜にクラックが発生し、約5μm以上の厚膜を得ることができなかった。

【0039】以上から明らかなように本発明の無電解パラジウムめっき液は、浴安定性が極めて優れているため、長時間のめっきが可能である。しかも、めっき被膜内には内部応力が実質的に生じないので、クラックが発生せず、10μm以上の厚膜を得ることが可能である。

【0040】実施例3

実施例1で使用した無電解パラジウムめっき液（第1表中のNo1）を用い、銅以外の素材に無電解パラジウムめっきを実施した。各素材のめっき時間と膜厚との関係を示すグラフを第2図に示す。尚、銅以外の素材としては、鉄板、無電解ニッケルめっき板、ABS樹脂及びアルミナセラミックスの4種類を用いた。

【0041】鉄板は、2cm×5cm×0.03cmの鉄板（冷間圧延鋼板）をアルカリ脱脂剤（商標名「OPC-250クリーナーM」奥野製薬工業（株）製）50g/l水溶液に60℃で5分間浸漬して脱脂した。次いで、電解脱脂剤（商標名「エースクリーンMK」、奥野製薬工業（株）製）100g/l水溶液を使用し、60℃で1分間の陰極電解（1A/dm²）により脱脂を行なった。続いて、水洗後、3%塩酸100ml/l水溶液に室温で1分間浸漬し、活性化した。その後、水洗し、本発明の無電解パラジウムめっきを行なった。尚、めっき処理中の攪拌は、鉄板を2m/分の速さで5cm幅でロッキングすることにより行なった。

【0042】無電解ニッケルめっき板は、2cm×5cm×0.03cmのテストピースを用い、上記鉄板と同様のめっき処理及びめっき条件で無電解パラジウムめっきを行なった。尚、上記無電解ニッケルめっき板の作製は次のようにして行なった。即ち、2cm×5cm×0.03cmの銅板をアルカリ脱脂剤（商標名「OPC-250クリーナーM」奥野製薬工業（株）製）50g/l水溶液に60℃で5分間浸漬して脱脂し、水洗後活性化剤（商標名「ICPアクセラ」奥野製薬工業（株）製）200ml/l水溶液に25℃で1分間浸漬し、活性化した。その

後、水洗し、無電解ニッケルめっき液（商標名「ICPニコロンU」奥野製薬工業（株）製）（標準建浴液）中に85℃で30分間浸漬し、約5μmの無電解ニッケルめっきを施した。

【0043】ABS樹脂は、2cm×5cm×0.3cmのテストピースを用い、アルカリ脱脂剤（商標名「OPC-250クリーナーM」奥野製薬工業（株）製）50g/l水溶液に60℃で5分間浸漬して脱脂した。次いで、水洗後、エッチング液（無水クロム酸400g/l、98%硫酸400ml/l水溶液）に70℃で5分間浸漬し、表面粗化を行なった。続いて、水洗後3%塩酸100ml/l水溶液に室温で1分間浸漬してクロム酸中和を行ない、水洗後キャタリスト液（商標名「A-30」奥野製薬工業（株）製）標準建浴液に室温で3分間浸漬して触媒付与し、次いで水洗後、活性化剤（商標名「OPC-500アクセレーター」奥野製薬工業（株）製）100ml/l水溶液に35℃で5分間浸漬し、活性化した。水洗後、本発明の無電解パラジウムめっき液1リットルに60℃で浸漬し、めっき処理を行なった。尚、めっき処理中の攪拌は、ABS樹脂を2m/分の速さで5cm幅でロッキングすることにより行なった。

【0044】アルミナセラミックスは、2cm×5cm×0.1cmのテストピースを用い、アルカリ脱脂剤（商標名「OPC-250クリーナーM」奥野製薬工業（株）製）50g/l水溶液に60℃で5分間浸漬して脱脂を行なった。水洗後、エッチング液（酸性フッ化アンモニウム250g/l水溶液）に室温で5分間浸漬して表面粗化を行ない、超音波水洗後に感応性付与剤（商標名「センシタイザー」奥野製薬工業（株）製）200ml/l水溶液に室温で3分間浸漬して感受性化を行なった。続いて、水洗後、活性化剤（商標名「アクチベーター」奥野製薬工業（株）製）50ml/l水溶液に室温で3分間浸漬し、活性化した。水洗後、本発明の無電解パラジウムめっき液1リットルに60℃で浸漬し、めっき処理を行なった。尚、めっき処理中の攪拌は、アルミナセラミックス板を2m/分の速さで5cm幅でロッキングすることにより行なった。

【0045】この結果、鉄板では析出速度が1.9μm/時間、無電解ニッケルめっき板では1.7μm/時間、ABS樹脂では2.1μm/時間、アルミナセラミックスでは1.9μm/時間であり、これらはいずれもめっき膜厚がめっき時間の経過とともに直線的に増加し、7時間のめっき後もめっき被膜には光沢があり、クラックの発生も認められなかった。

【0046】このように、本発明の無電解パラジウムめっき液では、ニッケル、鉄等の金属のみならず、樹脂やセラミックス等の非金属（不導体）にも密着性が高く且つクラックのない優れためっき被膜を形成できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

15

16

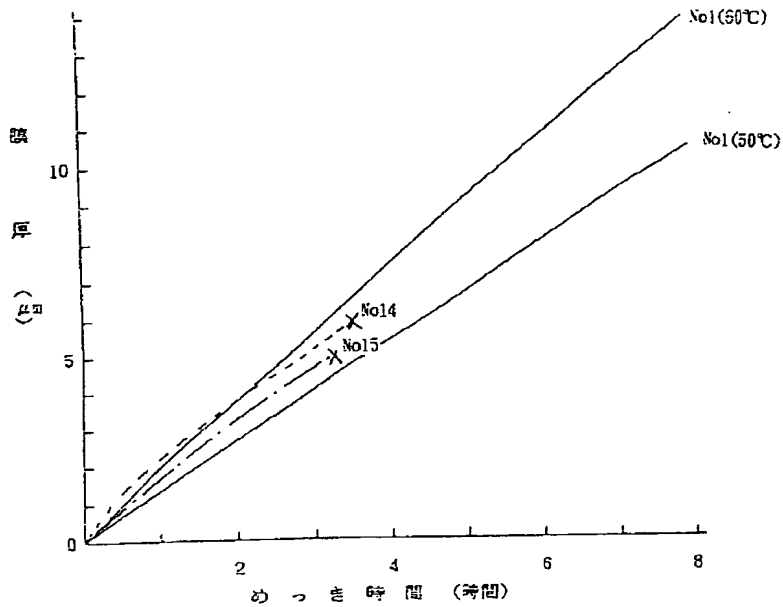
【図1】本発明めっき液(No1)と比較浴(No14及びNo15)におけるめっき時間と膜厚の関係を示すグラフである。

*【図2】本発明めっき液でめっきした時の各素材におけるめっき時間と膜厚の関係を示すグラフである。

*

【図1】

第 1 図



【図2】

第 2 図

